

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-041989

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 2002-205765

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 15.07.2002

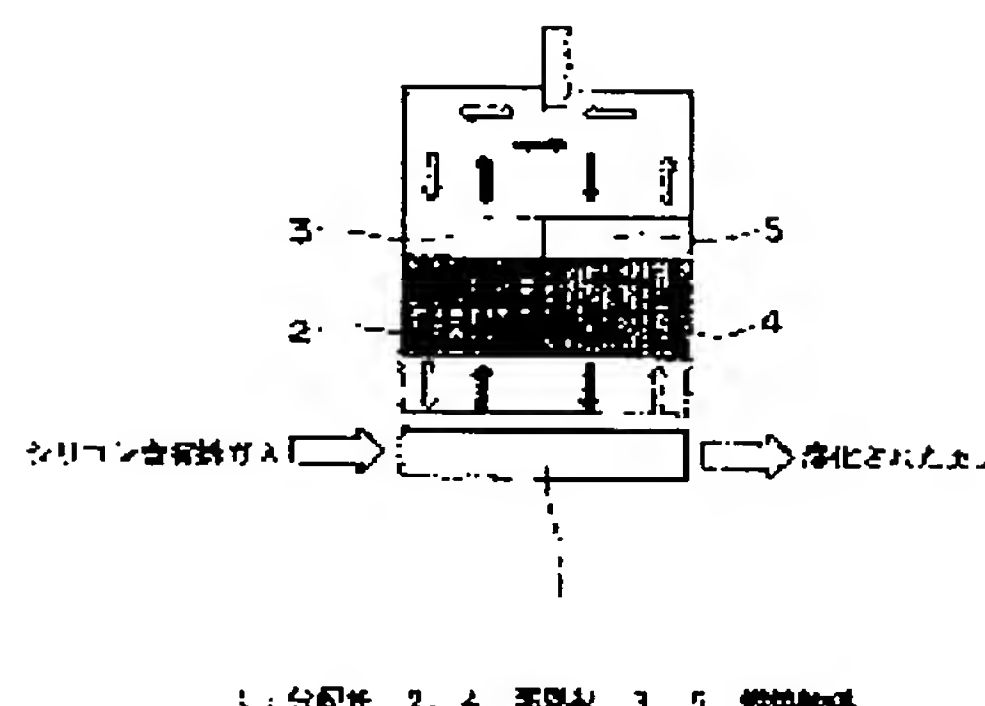
(72)Inventor : KUROSE SATOSHI
KATO YASUYOSHI
FUJISAWA MASATOSHI

(54) METHOD OF PURIFYING SILICON-CONTAINING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic combustion type purification technique by which the purification of organic silicon-containing exhaust gas can be kept at a low cost for a long time at a high purification rate.

SOLUTION: In an alternately-operated heat accumulating catalytic combustion apparatus (shown in the figure) a catalyst 3 on the low temperature side and the catalyst 5 on the high temperature side, the performance of each of which is deteriorated by an organic silicon compound, are drawn out from catalyst layers respectively and exchanged for each other. The exhaust gas containing a volatile organic compound and silicon is led to a distribution valve 1 and made to flow to the black or white arrow directions by switching it periodically. In the case of the black arrow the exhaust gas is led to noble metal-deposited catalysts 3 and 5 from a heat accumulating material 2 and purified oxidatively and the purified exhaust gas is made to pass through another heat accumulating material 4 and the valve 1 and discharged to the outside. In the case of the white arrow the exhaust gas is treated in the same manner. As a result, the deteriorated catalyst can be regenerated easily, the exchange time of the expensive catalyst can be extended drastically and the running cost can be reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-41989

(P2004-41989A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

B01D 53/86

B01D 53/94

F1

B01D 53/36

B01D 53/36

ZABG

IO3Z

テーマコード(参考)

4DO48

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-205765(P2002-205765)

(22) 出願日 平成14年7月15日(2002.7.15)

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(74) 代理人 100098017

弁理士 吉岡 宏嗣

(72) 発明者 黒瀬 聡

広島県呉市宝町3番36号

バブコック日立株式会社呉研

究所内

(72) 発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号

バブコック日立株式会社呉研

究所内

最終頁に続く

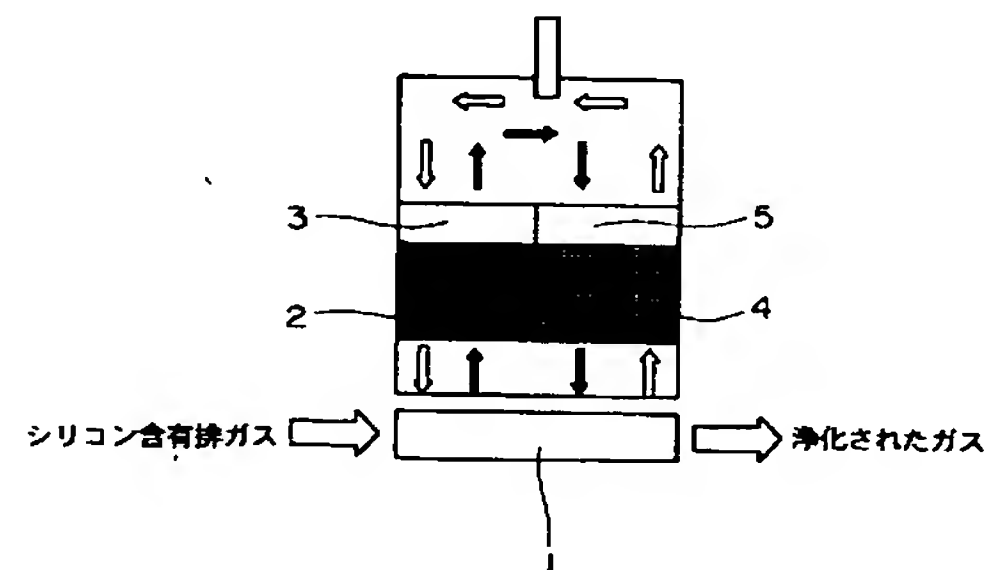
(54) 【発明の名称】 シリコン含有排ガスの浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 有機シリコン含有排ガスに対し、低コストで長時間高い浄化率を維持できる触媒燃焼式の浄化技術を提供する。

【解決手段】 交番蓄熱式触媒燃焼装置(図1)において、有機シリコン化合物により性能が低下した触媒3、5を触媒層から抜き出し、低温側触媒3と高温側触媒5を入れ替えるようにした。揮発性有機化合物とシリコン含有排ガスは分配弁1に導かれ、定期的に黒い矢印と白い矢印の流れに切り替えられる。黒い矢印の場合は先ず蓄熱材2から貴金属担持した燃焼触媒3、5に導かれて酸化浄化され、蓄熱材4を経て再び分配弁1を通過して外部に排出される。白い矢印の場合も同様である。本発明によれば、有機シリコンにより劣化した触媒を容易に再生でき、高価な触媒の交換時期を大幅に延長でき、ランニングコストも低減する。

【選択図】 図1



1: 分配弁 2、4: 蓄熱材 3、5: 燃焼触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機シリコンおよび揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素を含有する排ガスを、貴金属担持触媒の充填層に導き、前記揮発性有機化合物あるいは前記一酸化炭素を酸化分解して無害化するシリコン含有排ガスの浄化方法において、前記有機シリコン化合物により性能が低下した触媒を触媒層から抜き出し、該触媒の低温側が高温側に、該触媒の高温側が低温側になるようにして再充填することを特徴とするシリコン含有排ガスの浄化方法。

【請求項 2】

前記貴金属担持触媒は、ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5 のいずれかである請求項 1 に記載のシリコン含有排ガスの浄化方法。

10

【請求項 3】

前記触媒に担持される貴金属は、白金、パラジウム、ロジウムのいずれかである請求項 1 ～ 2 のうちいずれか 1 項に記載のシリコン含有排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン含有排ガスの浄化方法に係り、特に、工場や化学プラントからの排ガス中に含まれる有害有機物を接触酸化により浄化する方法において、有機シリコン化合物が共存する排ガスを長期間高い浄化率で浄化できる排ガスの浄化技術に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

工場からの排ガスには人体に悪影響をおよぼす有機化合物や炭化水素を含む場合が多く、これらを浄化する装置が必要となる。浄化法には有害物質を直接吸着する方法と、触媒もしくはバーナ等により燃焼して無害な物質にする方法があり、排ガス中の有害物質の濃度や温度により使い分けられている。

【0003】

このうち触媒燃焼法においては、100 Å以上の細孔が全体の50%以上を占めるといった非常に比表面積の大きいアルミナ担体に、PtやPdといった貴金属を担持することで、活性成分への反応物質の拡散を容易にして、300℃という低温から効率よく、排ガス中の有害物質を酸化する技術（特開昭56-3095号公報）などが知られており、低ランニングコストな燃焼触媒として広く用いられている。

30

【0004】

また、昇温することにより、被毒物質により劣化した触媒を再生するといった技術（特願平11-027690号）も知られている。

【0005】

しかし有機シリコン含有ガスに対して十分に耐久性の高い燃焼触媒は知られていない。そこで装置の耐久性を高める手段として触媒前段に吸着剤を設ける（特開平10-267249号公報）といった技術も考えられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

40

上記のように、有機シリコン含有排ガスに対して、十分に耐久性の高い燃焼触媒は知られていない。そのために触媒量を増やしたり、交換回数を多くして耐久性を高めざるをえないため、ランニングコストが高くなるという問題がある

【0007】

本発明の課題は、有機シリコン含有排ガスに対し、低コストで長時間高い浄化率を維持できる触媒燃焼式の浄化技術を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、有機シリコンおよび揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素を含有する排ガスを、貴金属担持触媒の充填層に導き、前記揮発性有機化合物あるいは前記一酸化炭素を酸

50

化分解して無害化するシリコン含有排ガスの浄化方法において、前記有機シリコン化合物により性能が低下した触媒を触媒層から抜き出し、該触媒の低温側が高温側に、該触媒の高温側が低温側になるようにして再充填することを特徴とするシリコン含有排ガスの浄化方法によって解決される。

【0009】

上記貴金属担持体にはゼオライトが好適に用いられる。このとき触媒は細孔内への有機シリコンの蓄積を防止するという点で細孔径の小さい担体がよいが、小さすぎると逆に反応物質が細孔内へ拡散しないために、モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5などを用いることが望ましい。

【0010】

またこれらの細孔内に活性成分として白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属が担持されているものが、高い酸化活性を得られるという点で望ましいが、ゼオライトの細孔内に担持され高活性であれば遷移金属でもがまわない。

【0011】

以下、本発明の作用を説明する。本発明者らは、有機物あるいは一酸化炭素の接触酸化触媒の有機シリコンによる劣化について詳細に研究した結果、貴金属を担持したゼオライト触媒では、次の様な現象があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

▲1▼触媒毒である有機シリコンは触媒層の入口部分の低温部に蓄積しやすく、低温部の触媒が優先的に劣化し易い。

【0013】

▲2▼これに対し、触媒層の出口部分では有機物が接触酸化された反応熱のため高温になっており、劣化速度が著しく小さいか、あるいは更に高温の場合には劣化しない。

【0014】

▲3▼さらに、低温部で劣化した触媒は、それ以上の温度に晒されると、触媒に蓄積して活性低下を引き起こしていた有機シリコンもしくはその誘導体の一部は揮発し、一部は SiO_2 に酸化分解されることにより、活性が回復する性質がある。

【0015】

本発明では、上記のように、触媒活性が低下してきた時点で、入口部に当たる低温部の触媒を出口側の高温部に、高温部の触媒を低温部になるように入れ替えて再充填することを特徴としている。

【0016】

本方法における触媒の位置を入れ替えて再充填する操作を行うと、次の(a)および(b)の作用により、触媒活性が回復され長期間高い活性を維持しながら排ガス浄化を行うことが可能になる。

【0017】

(a) 低温部で大きく劣化した触媒は、高温部に位置するようになり上記▲3▼で示した有機シリコンの蒸発や、 SiO_2 に分解することにより活性が回復される。

【0018】

(b) また、高温部の触媒は上記▲2▼に示したように劣化が小さいか、劣化していないため、入れ替えて最充填されることにより触媒層の入口部の活性が向上し、有機物の酸化反応による温度上昇を促進し、(a)の活性回復を促進する。

【0019】

また、本発明の方法では、上記の操作後、触媒活性が再び低下した場合には、再度入口部に当たる低温部の触媒を出口側の高温部に、高温部の触媒を低温部になるように入れ替えて再充填し、活性回復を繰り返し行うことが可能である。

【0020】

一般に有機シリコン含有排ガスに対して触媒燃焼装置を用いる場合、触媒量を多くするか、劣化した触媒は交換せざるを得ないが、本発明を用いることにより触媒量および触媒交換頻度を低減できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明の実施形態の概要は、触媒活性が低下してきた時点で、入口部に当たる低温部の触媒を出口側の高温部に、高温部の触媒を低温部になるように入れ替えて再充填するようにしたことである。また、上記の操作後、触媒活性が再び低下した場合には、入口側触媒と出口側触媒との入れ替えを繰り返し行うことが可能である。

【 0 0 2 2 】

低温部で劣化した触媒を高温部に配置すると、有機シリコンの蒸発や SiO_2 に分解することにより活性が回復される。また、高温部の触媒は劣化が小さいため、入れ替えて低温部に配置することによって、有機物の酸化反応による温度上昇を促進し、入口部の活性が

10

【 0 0 2 3 】

「実施例 1」

モルデナイト粉末（東ソー社製 H S Z - 6 5 0、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ ）50 g に対し、重量割合で Pt が 0.5 % になるように塩化白金酸水溶液（エヌ・イー・ケムキャット社製、lot. No 100170）を規定量加えて蒸発乾固後、550℃で2時間焼成して Pt - モルデナイト触媒を得た。

【 0 0 2 4 】

これをシリカゾルと水でスラリー化し、ペーパーハニカム（ニチアス社製）にコーティングした後、風乾2時間、120℃乾燥2時間、500℃焼成2時間によりハニカム形状の Pt - モルデナイト触媒を得た。

20

【 0 0 2 5 】

得られた触媒を下記表 1 の条件で初期性能測定した後、有機シリコンを $20 \text{ mg} / \text{m}^3$ 添加しながら100時間運転後、再び表 1 の条件で劣化後の活性を測定した。

【 0 0 2 6 】

【 表 1 】

面積速度	32.1m/h
触媒層入口温度	300℃
ベンゼン	約100ppm
H ₂ O	1.5%
O ₂	Air(バランス)

30

【 0 0 2 7 】

さらに、本発明の触媒位置の入れ替え操作により触媒が高温部に位置することを模擬するため、触媒を通気しながら500℃で2時間保持後、再び表 1 の条件で活性を測定し活性の回復度を調べた。結果はまとめて後記の表 2 に示す。

40

【 0 0 2 8 】

「実施例 2」

実施例 1 において触媒層の入口温度を 350℃とした以外は同様の操作を行った。

【 0 0 2 9 】

「比較例 1」

実施例 1 において触媒層の入口温度を 250℃とした以外は同様の操作を行った。

【 0 0 3 0 】

「比較例 2」

実施例 1 における通気操作を行わず、触媒性能を評価した。

50

【0031】

「実施例3」

実施例1におけるモルデナイト粉末をフェリエライト粉末（ZEOLIST社製CP914c、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ ）に変え、Pt-フェリエライト触媒とした以外は同様の試験を行った。

【0032】

「実施例4」

実施例3におけるフェリエライト粉末を、ZSM-5粉末（ZEOLIST社製、CBV3020、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ）に変え、Pt-ZSM-5触媒とした以外は同様の試験を行った。

10

【0033】

「実施例5」

実施例4における塩化白金酸を硝酸パラジウム（田中貴金属社製、Lot. No 912253）に変え、Pd-モルデナイト触媒とした以外は同様の試験を行った。

【0034】

「実施例6」

実施例5における硝酸パラジウムを塩化ロジウム（日本エンゲルハルド社製、Lot. No 87692）に変え、Rh-モルデナイト触媒とした以外は同様の試験を行った。

【0035】

「比較例3」

実施例1におけるモルデナイト粉末を、 TiO_2 粉末（Millennium社製G5）に変えPt- TiO_2 触媒とした以外は同様の試験を行った。

20

【0036】

「比較例4」

比較例3における塩化白金酸を硝酸マンガン（キシダ化学社製、Lot. No 000-47405）に変え、Mn- TiO_2 触媒とした以外は同様の試験を行った。

【0037】

「比較例5」

実施例1におけるモルデナイト粉末を Al_2O_3 粉末（住友化学製、 γ アルミナKHS-46）に変え、Pt- Al_2O_3 触媒とした以外は同様の試験を行った。

30

【0038】

実施例1～6および比較例1～5の結果をまとめて表2に示すと、

【表2】

ベンゼン分解率(%)

	初期	劣化後	高温暴露試験後
実施例1	88	30	72
実施例2	89	60	81
実施例3	88	32	74
実施例4	87	30	69
実施例5	65	20	48
比較例1	78	15	57
比較例2	89	30	30
比較例3	92	17	50
比較例4	50	5	33
比較例5	91	15	55

10

となる。

20

【0039】

表2に示すように、実施例1～5および比較例1～4により、触媒層の入口温度を上げることにより活性低下が抑えられ、さらに通気処理を行うことにより触媒性能の低下が大きく抑制出来ていることは明らかであり、本発明により触媒の交換頻度を低減できることが分かった。

【0040】

「実施例6」

本発明を交番蓄熱式触媒燃焼装置に適用する例を示す。揮発性有機化合物とシリコン含有排ガスは、図1に示す交番蓄熱式触媒燃焼装置において、先ず分配弁1に導かれ、定期的に黒い矢印と白い矢印の流れに切り替えられる。

30

【0041】

黒い矢印の場合は先ず蓄熱材2を通り、貴金属担持した燃焼触媒3、5に導かれて酸化浄化され、浄化されたガスは、蓄熱材4を経て再び分配弁1を通過して外部に排出される。白い矢印の場合も同様である。装置の運転条件の一例を表3に示す。

【0042】

【表3】

空間速度	65000h ⁻¹
触媒層温度	約300℃(入口) 約500℃(出口)
ベンゼン濃度	約500ppm
有機シリコン	0.2～2mg/m ³

40

【0043】

このとき触媒層の蓄熱材側は、温度が低いために有機シリコンが触媒表面に蓄積し活性が低下しやすいが、加熱室側は作用の項で述べたように有機物の燃焼熱により高温になり劣

50

化が小さいか、あるいは劣化が殆ど生じない。

【0044】

蓄熱材側の触媒が劣化し、必要な有機物分解性能が得られなくなった時点で触媒を抜き出し、劣化した低温側の触媒を高温側、高温側を低温側なるように再充填する。これにより劣化した部分が高温になり、触媒表面に蓄積した有機シリコンが酸化分解もしくは蒸気化して触媒活性が回復す。

【0045】

再び、有機シリコン化合物により蓄熱材側の触媒が劣化し、必要な有機物分解性能が得られなくなった場合には、上記と同様に劣化した低温側の触媒を高温側、高温側を低温側なるように再充填することを繰り返すことにより、長期間高い触媒性能を維持することが可能である。

10

【0046】

この方法では、触媒を抜き出して反転させる操作のみで劣化した部分の昇温再生が可能となり、高活性を長時間維持できるので、触媒交換および昇温再生に必要なコストを低減できるという利点がある。

【0047】

【発明の効果】

本発明により、有機シリコンにより劣化した触媒を容易に再生することができ、長期間、高い性能を維持する排ガス浄化装置を実現できる。また、高価な触媒の交換時期を大幅に延長でき、ランニングコストの低減にもつながる。

20

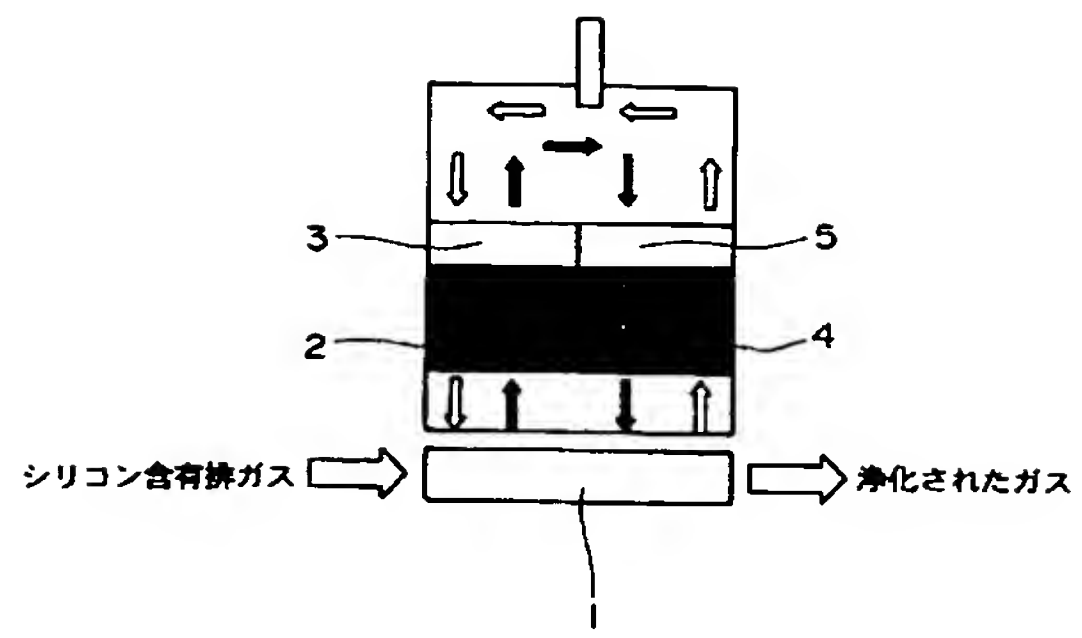
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した交番蓄熱式触媒燃焼装置の構成図。

【符号の説明】

- 1 分配弁
- 2 蓄熱材
- 3 燃焼触媒
- 4 蓄熱材
- 5 燃焼触媒

【図 1】



1 : 分配弁 2、4 : 蓄熱材 3、5 : 燃焼触媒

フロントページの続き

(72)発明者 藤澤 雅敏

広島県呉市宝町3番36号

バブコック日立株式会社呉研究所内

Fターム(参考) 4D048 AA13 AA17 AA23 AB01 AB03 BA11X BA30X BA31Y BA33Y BD10